

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 D 303/04

C 07 D 301/10

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DT 26 05 991 A 1

①1

Offenlegungsschrift 26 05 991

②1

Aktenzeichen:

P 26 05 991.6

②2

Anmeldetag:

14. 2. 76

④3

Offenlegungstag:

25. 8. 77

③1

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Erhöhung der Selektivität bei der Herstellung von Äthylenoxid

⑦1

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder:

Renken, Albert, Dipl.-Chem. Dr., 6238 Hofheim;
Wandrey, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 3003 Ronnenberg;
Müller, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 3014 Laatzen

DT 26 05 991 A 1

Patentanspruch

Verfahren zur Erhöhung der Selektivität bei der kontinuierlichen Oxidation von Äthylen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen zu Äthylenoxid an Silber-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß durch periodische Variation der Eingangskonzentration von Äthylen oder Sauerstoff oder beider die Reaktion unter instationären Bedingungen durchgeführt wird.

Aktenzeichen: HOE 76/F 023

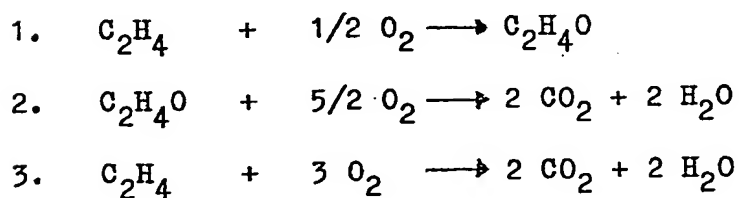
Datum: 13. Februar 1976

Dr. MA /W

Verfahren zur Erhöhung der Selektivität bei der Herstellung
von Äthylenoxid

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung von Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Äthylenoxid durch katalytische Oxidation von Äthylen.

Die bei diesen Verfahren am Kontakt ablaufenden konkurrierenden Reaktionen können durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Die Folgereaktion nach Gleichung 2 und die Nebenreaktion nach Gleichung 3 beeinträchtigen die Selektivität der Äthylenoxidation nach Gleichung 1.

Zu technisch interessanten Ausbeuten führt die Oxidation des Äthylens an Silber-Katalysatoren, die daher für die Herstellung von Äthylenoxid im großen Maßstab eingesetzt werden. Derartige Verfahren sind bereits bekannt. Steigende Rohstoffkosten erfordern jedoch permanente Anstrengungen zur Verbesserung der

Selektivitäten und einer damit verbundenen Erhöhung der Wirtschaftlichkeit.

Im Vordergrund des Interesses steht die Frage, ob verschiedene an der Silberoberfläche sorbierte Sauerstoffspezies vorliegen und ob diese in unterschiedlichem Ausmaß die selektive Oxidation des Äthylens zu Äthylenoxid oder die Totaloxidation zu Kohlendioxid fördern. Reaktionstechnische Maßnahmen zur Beeinflussung der Oberflächenbelegung können dann zu einer Verschiebung der Selektivitäten führen. So zeigen Arbeiten, die sich mit Untersuchungen an vorbelegten Katalysatoren beschäftigen, daß eine Vorbehandlung des Silberkatalysators mit Sauerstoff die Selektivität für Äthylenoxid erheblich steigern kann. Eine solche Verfahrensweise ist jedoch wegen der verhältnismäßig großen Zeiträume, die zur Vorbelegung benötigt werden und dem schnellen Abbau der interessierenden Sauerstoffspezies technisch nur schwer realisierbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erhöhung der Selektivität bei der kontinuierlichen Oxidation von Äthylen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen zu Äthylenoxid an Silber-Katalysatoren ist dadurch gekennzeichnet, daß durch periodische Variation der Eingangskonzentration von Äthylen oder Sauerstoff oder beider die Reaktion unter instationären Bedingungen durchgeführt wird.

Unter instationären Bedingungen wird hierbei verstanden, daß die Reaktionsparameter (z.B. Konzentration, Temperatur) an einem beliebig gewählten Punkt in dem für die Reaktion benutzten kontinuierlichen Reaktor zeitabhängig sind.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens leitet man ein gasförmiges Gemisch aus Äthylen, Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen, ggf. verdünnt durch bei dieser Reaktion inerte Komponenten wie Stickstoff oder Methan, durch einen Reaktor, der den Silber-Katalysator enthält. Die dabei verwendeten Katalysatoren sind bekannt und enthalten i. allg. 1-20 Gew.% Silber, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, auf einem inerten

Trägermaterial wie Aluminiumoxid, Kieselsäure, Kieselgur, Aktivkohle, Bimsstein, Zirkonoxid. Bevorzugt als Träger ist α - Al_2O_3 . Als Aktivatoren können Verbindungen von Alkalimetallen, insbesondere Cäsium, verwendet werden.

Die im Reaktor auftretende Reaktionswärme kann z.B. durch Außenkühlung abgeführt werden. Die Arbeitstemperatur des Reaktors liegt i.allg. bei $150 - 350^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei $190^\circ\text{C} - 280^\circ\text{C}$; der Druck ist i.allg. 1 - 35 bar.

Der instationäre Betrieb des Reaktors wird vorzugsweise durch periodisches Ein- und Ausschalten der Äthylen- und/oder Sauerstoff-Zufuhr erreicht (Rechteckfunktion). Die Eingangskonzentration der instationär eingegebenen Komponente (bzw. beider Komponenten) schwankt dann sprunghaft zwischen dem Wert Null und einem Maximalwert

Der instationäre Betrieb kann aber auch durch beliebige andere stetige oder unstetige periodische Variationen der Eingangskonzentrationen erreicht werden, z.B. sinusförmige oder sägezahnförmige Variation. Die zu wählende Periodenlänge ist abhängig von der mittleren Verweilzeit (Quotient aus Reaktorvolumen und Durchsatz) im Reaktor. Sie liegt zwischen dem 0,5- bis 100-fachen, vorzugsweise beim 1- bis 20-fachen, besonders bevorzugt beim 1-10-fachen der mittleren Verweilzeit.

Überraschenderweise zeigte sich, daß sowohl die Variation der Äthylenkonzentration als auch die der Sauerstoffkonzentration zu einer Selektivitätsverbesserung für Äthylenoxid führte. Je nach Umsatz und Periodenlänge ist die Selektivität um bis zu 35 % höher als bei stationärer Fahrweise.

Vergleichsbeispiel (stationärer Betrieb):

Ein Gasgemisch aus 88 Mol% Stickstoff, 6 Mol% Äthylen und 6 Mol% Sauerstoff wurde in einer Menge von $40 \text{ cm}^3/\text{s}$ durch ein Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Länge von 380 mm über 350 g eines Silberkatalysators geleitet. Dieser Katalysator enthielt 10 Gew.% Silber auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger und wurde folgendermaßen hergestellt:

Ein handelsübliches $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterial mit einer spez. Oberfläche von $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ wurde durch Kochen mit konz. Salpetersäure von Schwermetallen befreit. 1000 g Träger wurden in eine Aufschlammung aus 230 mg Silberoxid, 150 ml einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren wäßrigen Bariumlactat-Lösung und 370 ml 30%iger wäßriger Äthylenglykol-Lösung eingebracht. Anschließend wurde das Gemisch getrocknet und mit Wasserstoff reduziert. Dann wurde es erneut in eine Aufschlammung der genannten Art eingebracht usw., bis man schließlich den gewünschten Katalysator mit einem Silbergehalt von 10 Gew.% erhielt.

Die Reaktionstemperatur bei der Äthylenoxid-Herstellung betrug $200 - 240^\circ\text{C}$, der Druck betrug 1 bar. Bei Äthylenumsätzen zwischen 2 und 20% wurden Selektivitäten zwischen 45 und 60% für Äthylenoxid erreicht.

Beispiele 1 - 6 (instationärer Betrieb)

Über Dosiereinrichtungen wurde ein Gasgemisch erzeugt mit einer mittleren zeitlichen Zusammensetzung von 88 Mol.% Stickstoff, 6 Mol.% Äthylen und 6 Mol.% Sauerstoff. Mit diesem Gemisch wurde verfahren wie im Vergleichsbeispiel, jedoch unter instationären Bedingungen, d.h. die Äthyleneingangskonzentration wurde in Form einer Rechteckfunktion zwischen den Werten 0 und 12 Mol.% bei mehreren Periodenlängen variiert. Dabei wurde die zeitlich gemittelte Konzentration konstant gehalten. Um die Verweilzeit konstant zu halten, wurde beim Ausschalten der Äthylenzufuhr Ersatzgas (Stickstoff) in den Reaktor gegeben. Dabei ergaben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Selektivitätsverbesserungen gegenüber der stationären Betriebsweise des Vergleichsbeispiels bei jeweils gleichen Umsätzen.

Tabelle 1: Selektivitätsverbesserung (ΔS_{EO}) durch Variation der Äthylenkonzentration bei verschiedenen Äthylenumsätzen (U_E)

Beispiel Periodenlänge		$U_E = 5 \%$	$U_E = 10 \%$
	[s]	$\Delta S_{EO} [\%]$	$\Delta S_{EO} [\%]$
1	2	+ 6,8	+ 9,5
2	6	+ 9,7	+ 12,5
3	10	+ 12,2	+ 15,9
4	16	+ 21,5	+ 27,7
5	20	+ 25,2	+ 30,7
6	40	+ 23,0	+ 29,6

Beispiele 7, 8 (instationärer Betrieb):

Es wurde analog zu den Beispielen 1 - 6 verfahren, jedoch bestand das Gasgemisch im zeitlichen Mittel aus 85 Mol.% Stickstoff, 12 Mol.% Äthylen und 3 Mol.% Sauerstoff. Außerdem wurde nunmehr die Eingangskonzentration des Sauerstoffs variiert und zwar zwischen den Werten 0 und 6 Mol.% in Form einer Rechteckfunktion. Dabei wurde analog zu den Beispielen 1 - 6 die zeitlich gemittelte Konzentration des Sauerstoffs und die Verweilzeit konstant gehalten. Gegenüber der stationären Betriebsweise des Vergleichsbeispiels ergaben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Selektivitätsverbesserungen bei gleichem Umsatz:

Tabelle 2: Selektivitätsverbesserung (ΔS_{EO}) durch Variation der Sauerstoffkonzentration bei $U_E = 5 \%$.

Beispiel	Periodenlänge [s]	$\Delta S_{EO} [\%]$
7	10	+ 3,0
8	20	+ 14,6